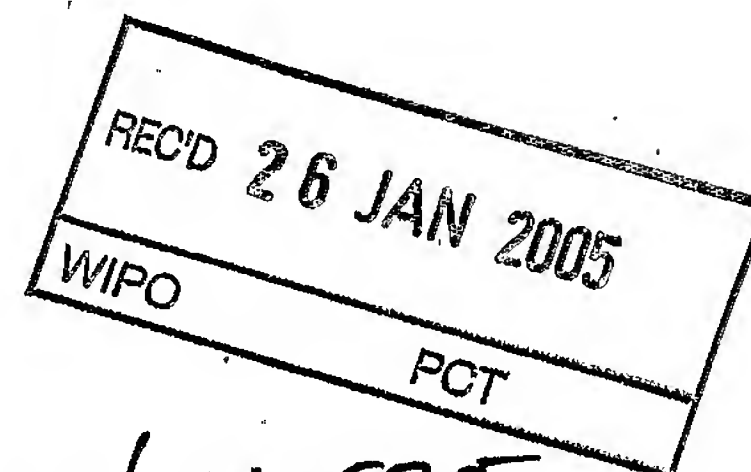


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP 04/14535

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 61 516.4

**Anmeldetag:** 23. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch mittels Druckwechsel-Rektifikation

**IPC:** C 07 D 323/06

**Bemerkung:** Die fehlenden Seiten 3 und 4 der Patentansprüche, sowie die Zusammenfassung und 1 Blatt Zeichnung sind am 29. Dezember 2003 eingegangen.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Dezember 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Kehle

Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch mittels Druckwechsel-Rektifikation

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch sowie ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan.

10

Trioxan wird in der Regel durch Destillation von wässriger Formaldehydlösung in Gegenwart saurer Katalysatoren hergestellt. Dem Formaldehyd und Wasser enthaltenden Destillat wird anschließend das Trioxan durch Extraktion mit halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan, oder anderen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln entzogen.

15

DE-A 1 668 867 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus Wasser, Formaldehyd und Trioxan enthaltenen Gemischen durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel. Dabei wird eine aus zwei Teilstrecken bestehende Extraktionsstrecke an einem Ende mit einem üblichen organischen, mit Wasser praktisch nicht mischbaren Extraktionsmittel für Trioxan beschickt, am anderen Ende mit Wasser.

20

Zwischen den beiden Teilstrecken wird das zu trennende Destillat der Trioxan-Synthese zugeführt. Auf der Seite der Lösungsmittelzuführung wird dann eine wässrige Formaldehydlösung und auf der Seite der Wasserzuführung eine praktisch formaldehydfreie Lösung von Trioxan in dem Lösungsmittel erhalten. In einem Beispiel wird das bei der Trioxan-Synthese entstandene Destillat aus 40 Gew.-% Wasser, 35 Gew.-%

25

Trioxan und 25 Gew.-% Formaldehyd in den Mittelteil einer Pulsationskolonne eingebracht, am oberen Kolonnenende Methylenchlorid und am unteren Kolonnenende Wasser zugeführt. Dabei wird am unteren Kolonnenende eine etwa 25 gew.-%ige Lösung von Trioxan in Methylenchlorid und am oberen Kolonnenende eine etwa 30 gew.-%ige wässrige Formaldehydlösung erhalten.

30

Nachteil dieser Verfahrensweise ist der Anfall an Extraktionsmittel, welches aufgereinigt werden muss. Bei den verwendeten Extraktionsmitteln handelt es sich zum Teil um Gefahrenstoffe (T oder T<sup>+</sup>-Stoffe im Sinne der deutschen Gefahrenstoffverordnung), deren Handhabung besondere Vorsichtsmaßnahmen erfordert.

35

DE-A 197 32 291 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wässrigen Gemisch, das im Wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, bei dem man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Permeat durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt. In dem Beispiel wird ein wässri-

40

## 2

ges Gemisch bestehend aus 40 Gew.-% Trioxan, 40 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-% Formaldehyd in einer ersten Destillationskolonne unter Normaldruck in ein Wasser/Formaldehyd-Gemisch und in ein azeotropes Trioxan/Wasser/Formaldehyd-Gemisch getrennt. Das azeotrope Gemisch wird in eine Pervaporationseinheit geleitet, welche eine Membran aus Polydimethylsiloxan mit einem hydrophoben Zeolithen enthält. Das mit Trioxan angereicherte Gemisch wird in einer zweiten Destillationskolonne unter Normaldruck in Trioxan und wiederum in ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd aufgetrennt. Dieses azeotrope Gemisch wird vor die Pervaporationsstufe zurückgeführt.

Nachteilig an dieser Verfahrensweise sind die sehr hohen Investitionen für die Pervaporationseinheit.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus azeotropen Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemischen bereitzustellen, welches ohne die Extraktionsschritte oder Pervaporationsschritte des Standes der Technik auskommt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Einsatzstrom I aus Formaldehyd, Trioxan und Wasser, bei dem

- a) ein Einsatzstrom I, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als Nebenkomponten Trioxan und Wasser enthält, bereitgestellt wird,
- b) der Einsatzstrom I mit einem Rückführstrom VII, der als Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomponten Formaldehyd und Wasser enthält, gemischt wird, wobei ein Einsatzstrom Ia, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als Nebenkomponten Trioxan und Wasser enthält, erhalten wird,
- c) der Einsatzstrom Ia in einer ersten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 2,5 bar destilliert wird, wobei ein Strom II, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als Nebenkomponten Wasser enthält, und ein Strom III, der als Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomponten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden,
- d) der Strom III, gegebenenfalls nach Abtrennung von Leichtsiedern aus dem Strom III in einer Leichtsieder-Abtrennstufe, in einer zweiten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,2 bis 17,5 bar destilliert wird, wobei der Druck in der zweiten Destillationsstufe um 0,1 bis 15 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe ist, wobei ein Strom IV, der im wesentlichen aus Trioxan be-

## 3

steht, und ein Strom V, der als Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomp-  
ponenten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,

5 e) gegebenenfalls der Strom V mit einem Strom IX, der als Hauptkomponente  
Wasser enthält, gemischt wird, wobei ein Strom Va mit höherem Wassergehalt  
als Strom V, wobei der Strom Va als Hauptkomponenten Trioxan und als Ne-  
benkomponenten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,

10 f) der Strom V bzw. Va in einer dritten Destillationsstufe bei einem Druck von 1 bis  
10 bar destilliert wird, wobei ein Strom VI, der im wesentlichen aus Wasser be-  
steht, und der Rückführstrom VII, der als Hauptkomponente Trioxan und als  
Nebenkomponten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden.

15 Die Hauptkomponente ist die Komponente mit dem größeren bzw. größten Massen-  
anteil an dem betreffenden Gemisch. Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der Haupt-  
komponente an dem jeweiligen Gemisch mindestens 50 Gew.-%.

20 Es ist bekannt, dass Trioxan, Formaldehyd und Wasser ein ternäres Azeotrop bilden,  
welches bei einem Druck von 1 bar die Zusammensetzung 69,5 Gew.-% Trioxan, 5,4  
Gew.-% Formaldehyd und 25,1 Gew.-% Wasser aufweist.

25 Erfindungsgemäß wird dieses Azeotrop durch Druckwechseldestillation umgangen, bei  
dem eine erste und eine zweite Destillation bei verschiedenen Drücken durchgeführt  
werden. In einer ersten Destillationskolonne, welche bei niedrigerem Druck betrieben  
wird, wird das Ausgangsgemisch Ia in ein Trioxan/Wasser-Gemisch mit geringem For-  
maldehyd-Gehalt III und ein im Wesentlichen trioxanfreies Formaldehyd/Wasser-  
Gemisch II aufgetrennt. Das Formaldehyd/Wasser-Gemisch II kann in die Trioxan-  
Synthese zurückgeführt werden. In einer zweiten, bei höherem Druck betriebenen Des-  
tillationskolonne wird das erhaltene Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch III in reines  
30 Trioxan und ein Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch V mit niedrigerem Trioxan-  
Gehalt aufgetrennt. Erfindungsgemäß wird weiterhin das Trio-  
xan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch V (bzw. Va) in einer dritten Destillationskolonne in  
im Wesentlichen reines Wasser VI und ein Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch mit  
höherem Trioxan-Gehalt VII aufgetrennt. Dieses wird vor die erste Destillationskolonne  
35 zurückgeführt. Vorzugsweise wird der Wassergehalt des Gemischs V vor der Abtren-  
nung von Wasser in der dritten Destillationskolonne durch Zumischung eines wasser-  
haltigen Stroms IX erhöht.



Als Destillationskolonnen sind beliebige Destillationskolonnen wie Packungs- und Bodenkolonnen geeignet. Diese können beliebige Einbauten, Packungen oder Füllkörperschüttungen enthalten.

- 5 Der Druck in der zweiten Destillationsstufe ist um 0,1 bis 15 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe. Vorzugsweise beträgt diese Druckdifferenz 1,0 bis 10 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 5 bar.

Alle Druckangaben beziehen sich auf den Druck am Kopf der jeweiligen Kolonne.

10

Die erste Destillationsstufe wird bei einem Druck von 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 bar durchgeführt. Die erste Destillationsstufe wird im Allgemeinen in einer Destillationskolonne mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 50, besonders bevorzugt 4 bis 25 theoretischen Stufen durchgeführt. Im Allgemeinen umfasst der Abtriebsteil dieser Kolonne mindestens 25 %, vorzugsweise 50 bis 90 % der theoretischen Stufen dieser Kolonne.

15

- 20 Der Einspeisungsstrom Ia enthält im Allgemeinen 55 bis 85 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser und 1,0 bis 30 Gew.-% Trioxan. Dieser Strom Ia wird in einen Strom II, der vorzugsweise am Kolonnenkopf abgezogen wird, und ein Strom III, der vorzugsweise am Kolonnensumpf abgezogen wird, aufgetrennt.

25

Der Strom II enthält im Allgemeinen weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% Trioxan, besonders bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-% Trioxan. Beispielsweise setzt sich der Strom II wie folgt zusammen: 65 bis 85 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser und 0 bis 1 Gew.-% Trioxan. Der Strom III enthält im Allgemeinen mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-% Trioxan. Beispielsweise setzt sich der Strom III wie folgt zusammen: 3 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 10 bis 30 Gew.-% Wasser und 60 bis 80 Gew.-% Trioxan.

30

Der Strom II wird vorzugsweise in die Trioxan-Synthese zurückgeführt.

- 35 Die Ströme Ia, III, V, Va und VII können noch bis zu 15 Gew.-% Leichtsieder enthalten. Übliche Leichtsieder, die bei der Trioxan-Synthese und der nachfolgenden destillativen Trennung gebildet werden können, sind Methylformiat, Methylal, Dimethoxydimethylether, Trimethoxydimethylether, Methanol, Ameisensäure sowie weitere Halb- und Vollacetale. Zur Abtrennung dieser Leichtsieder kann optional zwischen der ersten und der zweiten Destillationsstufe eine Leichtsieder-Abtrennstufe durchgeführt werden. Dabei werden die Leichtsieder vorzugsweise über den Kopf einer Leichtsieder-
- 40

- Abtrennkolonne, welche im Allgemeinen bei einem Druck von 0,1 bis 5 bar, vorzugsweise bei einem Druck von 1,0 bis 2,5 bar betrieben wird, abgetrennt. Im Allgemeinen weist die Leichtsieder-Abtrennkolonne mindestens 2 theoretische Stufen, vorzugsweise 15 bis 50 theoretische Stufen auf. Im Allgemeinen umfasst der Abtriebsteil dieser Kolonne 25 bis 90 %, vorzugsweise 50 bis 75 % der theoretischen Stufen dieser Kolonne. Der Gehalt der gegenüber Trioxan leichter siedenden Komponenten im Sumpfaustrag der Leichtsieder-Abtrennkolonne beträgt im Allgemeinen weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1,5 Gew.-%.
- 10 Im Allgemeinen wird eine Leichtsieder-Abtrennung durchgeführt.
- 15 Der Strom III wird in einer zweiten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,2 bis 17,5 bar in einen Strom IV aus im Wesentlichen reinem Trioxan und einen Strom V, der als Hauptkomponente Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, aufgetrennt. Diese zweite Destillationsstufe wird vorzugsweise bei 2,5 bis 10 bar durchgeführt. Im Allgemeinen wird diese zweite Destillationsstufe in einer Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden, vorzugsweise 10 bis 50 theoretischen Böden, durchgeführt, wobei der Strom IV als Sumpfabzugsstrom oder als Seitenabzugsstrom im Abtriebsteil der Kolonne anfällt und der Strom V als Kopfabzugsstrom anfällt. Im
- 20 Allgemeinen umfasst der Abtriebsteil dieser Destillationskolonne 25 bis 90 %, vorzugsweise 50 bis 75 % der theoretischen Stufen dieser Kolonne.
- 25 Im Allgemeinen enthält der Strom IV 95 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 99 bis 100 Gew.-% Trioxan und 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% Wasser und Nebenkomponenten. Nebenkomponenten sind insbesondere die oben genannten Leichtsieder, aber auch höher als Trioxan siedende Komponenten. Besonders bevorzugt ist der Gehalt an Wasser und Nebenkomponenten im Trioxan-Strom IV  $< 0,1$  %. Er kann sogar  $< 0,01$  % sein. Der Strom V enthält beispielsweise 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser und 50 bis 75 Gew.-% Trioxan.
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Strom V vor Durchführung des dritten Destillationsschrittes ein wasserhaltiger Strom IX zugemischt, wobei ein Strom Va resultiert, der einen höheren Wassergehalt als der Strom V aufweist. Im Allgemeinen enthält der Strom Va 25 bis 100 Gew.-% Wasser.
- 35 Beispielsweise enthält der Strom Va 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 25 bis 45 Gew.-% Wasser und 40 bis 65 Gew.-% Trioxan.
- 40 Der Strom V bzw. Va wird in einer dritten Destillationsstufe bei einem Druck von 1 bis 10 bar in einen Strom VI, der im Wesentlichen aus Wasser besteht, und einen Rückführstrom VII, der als Hauptkomponente Trioxan und daneben Wasser und Formalde-

## 6

hyd enthält, aufgetrennt. Vorzugsweise wird die dritte Destillationsstufe bei einem Druck von 2,5 bis 5 durchgeführt. Im Allgemeinen wird die dritte Destillationsstufe in einer Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden, vorzugsweise 10 bis 50 theoretischen Böden, durchgeführt, wobei der Wasserstrom VI als Sumpfabzugsstrom oder als Seitenabzugsstrom im Abtriebsteil der Kolonne und der Rückführstrom VII als Kopfabzugsstrom erhalten werden. Der Abtriebsteil dieser Kolonne umfasst im Allgemeinen 25 bis 95 %, vorzugsweise 70 bis 90 % der theoretischen Stufen dieser Kolonne.

- 10 Eine bevorzugte Destillationskolonne für die dritte Destillationsstufe ist eine Trennwandkolonne, wie sie beispielsweise in US 2,471,134, US 4,230,533, EP-A 0 122 367, EP-A 0 126 288 und EP-A 0 133 510 beschrieben ist.

- 15 Der Wasserstrom VI besteht vorzugsweise zu mehr als 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 99 Gew.-% aus Wasser. Beispielsweise enthält der Strom VI 99 bis 100 Gew.-% Wasser und 0 bis 1 Gew.-% Formaldehyd.

- 20 Der Strom VII enthält beispielsweise 5 bis 40 Gew.-% Formaldehyd, 5 bis 40 Gew.-% Wasser und 50 bis 80 Gew.-% Trioxan.

- Der Strom VII kann teilweise oder vollständig vor die erste Destillationsstufe zurückgeführt werden, vorzugsweise wird er im Wesentlichen vollständig vor die erste Destillationsstufe zurückgeführt. Dabei wird er mit dem Einsatzstrom I gemischt.

- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus einer wässrigen Formaldehydlösung, bei dem der Formaldehyd, Trioxan und Wasser enthaltende Einsatzstrom I in einer vorgelagerten Trioxan-Synthesestufe aus einer wässrigen Formaldehydlösung hergestellt wird und anschließend aus dem Strom I wie vorstehend beschrieben Trioxan abgetrennt wird.

- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus einer wässrigen Formaldehydlösung, bei dem der Formaldehyd, Trioxan und Wasser enthaltende Einsatzstrom I in einer vorgelagerten Trioxan-Synthesestufe aus einer wässrigen Formaldehydlösung hergestellt wird und anschließend aus dem Strom I wie vorstehend beschrieben Trioxan abgetrennt wird. Alternativ dazu können die Trioxansynthese und die erste Destillationsstufe in einer Reaktivdestillation vereinigt werden.

- 35 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Strom X aus einer wässrigen Formaldehydlösung einer vorgelagerten Trioxan-Synthesestufe zuge-
- 40

führt und in Gegenwart saurer homogen oder heterogen vorliegender Katalysatoren wie Ionenaustauscherharze, Zeolithe, Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure bei einer Temperatur von im Allgemeinen 70 bis 130 °C umgesetzt. Dabei kann in einer Destillationskolonne oder einem Verdampfer (Reaktivverdampfer) gearbeitet werden. Das Produktgemisch aus Trioxan/Formaldehyd und Wasser fällt dann als dampfförmiger Brüdenabzugsstrom des Verdampfers bzw. als Kopfabzugsstrom am Kopf der Kolonne an. Die Trioxan-Synthesestufe kann auch in einem Festbett- oder Fließbettreaktor an einem heterogenen Katalysator, z. B. einem Ionenaustauscherharz oder Zeolith, durchgeführt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Trioxan-Synthesestufe und die erste Destillationsstufe als Reaktivdestillation in einer Reaktionskolonne durchgeführt. Diese kann im Abtriebsteil ein Katalysator-Festbett aus einem heterogenen sauren Katalysator enthalten. Alternativ kann die Reaktivdestillation auch in Gegenwart eines homogenen Katalysators durchgeführt werden, wobei der saure Katalysator zusammen mit der wässrigen Formaldehyd-Lösung im Kolonnensumpf vorliegt.

Im Allgemeinen enthält die wässrige Formaldehydlösung, die der Trioxan-Synthesestufe zugeführt wird, 60 bis 85 Gew.-% Formaldehyd und 15 bis 40 Gew.-% Wasser. Diese Lösung kann in einem vorgelagerten Aufkonzentrierungsschritt aus einer wässrigen Formaldehydlösung mit niedrigerer Formaldehyd-Konzentration erhalten werden. Der Aufkonzentrierungsschritt kann beispielsweise in einem Verdampfer, vorzugsweise einem Fallfilmverdampfer, durchgeführt werden.

Der vorgelagerte Aufkonzentrierungsschritt kann beispielsweise wie in DE-A 199 25 870 beschrieben durchgeführt werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Strom XI einer wässrigen Formaldehydlösung in einem Verdampfer, vorzugsweise einem Fallfilmverdampfer, aufkonzentriert, wobei ein Strom X aus einer wässrigen Formaldehydlösung mit höherer Formaldehyd-Konzentration erhalten wird. Der Brüdenabzugsstrom des Verdampfers, welcher stark an Formaldehyd abgereichert ist, wird als wasserhaltiger Strom IX mit dem Strom V gemischt. Strom XI enthält beispielsweise 50 bis 70 Gew.-% Formaldehyd und 30 bis 50 Gew.-% Wasser. Strom X enthält beispielsweise 65 bis 80 Gew.-% Formaldehyd und 20 bis 35 Gew.-% Wasser. Strom IX enthält beispielsweise 10 bis 25 Gew.-% Formaldehyd und 75 bis 90 Gew.-% Wasser.

Das erhaltene Rein-Trioxan, dessen Reinheit > 99 Gew.-%, > 99,9 Gew.-% oder sogar > 99,99 Gew.-% betragen kann, wird vorzugsweise zur Herstellung von Polyoxymethy-



len (POM), Polyoxymethylenderivaten wie Polyoxymethyldimethylether (POMDME) und Diaminodiphenylmethan (MDA) verwendet.

- 5 Die Erfindung wird nachfolgend mit Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

Es zeigt:

Figur 1 beispielhaft eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

10

Eine wässrige Formaldehydlösung 1 wird dem Verdampfer 2, beispielsweise einem Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Wendelrohrverdampfer zugeführt. Als Brüdenabzugsstrom 3 (Strom IX) des Verdampfers wird eine an Formaldehyd abgereicherte wässrige Lösung, als Sumpfabzugsstrom 4 (Strom X) des Verdampfers eine formaldehydreiche wässrige Lösung erhalten. Diese wird mit dem formaldehydreichen Sumpfabzugsstrom 8 (Strom II) der ersten Destillationskolonne 7 zum Einspeisungsstrom 4a (Strom Xa) vereinigt. Dieser wird dem Trioxan-Synthesereaktor 5, der als Verdampfer, Röhrbehälter, Fest- oder Fließbettreaktor ausgebildet ist, zugeführt. Das den Trioxan-Synthesereaktor verlassende Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch 6 (Strom I) wird mit dem trioxanreichen Kopfabzugsstrom 15 (Strom VII) der dritten Destillationskolonne 13 zum Strom 6a (Strom Ia) vereinigt. Der Strom 6a wird der ersten Destillationskolonne 7 zugeführt und dort in einen Formaldehyd/Wasser-Strom 8 (Strom II) und einen Formaldehyd/Wasser/Trioxan-Strom 9 (Strom III) aufgetrennt. Dabei werden der Strom 8 als Sumpfabzugsstrom und der Strom 9 als Kopfabzugsstrom erhalten. Strom 8 wird mit Strom 4 vereinigt und in den Reaktor 5 zurückgeführt. Der Formaldehyd/Wasser/Trioxan-Strom 9 wird der Destillationskolonne 10 zugeführt und dort in einem Sumpfabzugsstrom 11 (Strom IV) aus im Wesentlichen reinem Trioxan und einen Kopfabzugsstrom 12 (Strom V), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, aufgetrennt. Der Strom 12 wird mit dem formaldehydarmen wässrigen Brüdenabzugsstrom 3 (Strom IX) des Verdampfers 2 zum Strom 12a (Strom Va) vereinigt. Dieser wird einer dritten Destillationskolonne 13 zugeführt und dort in einen Strom 14 (Strom VI), der im Wesentlichen aus Wasser besteht und den Rückführstrom 15 (Strom VII), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, aufgetrennt.

20

30

35

### Beispiel

Bei der rechnerischen Simulation des in der Figur dargestellten Verfahrens wurden Stoffströme 6, 6a, 8, 9, 11, 12, 3, 12a, 14 und 15 der in den Tabellen angegebenen Zusammensetzungen erhalten. Dabei wurden folgende Parameter gewählt: Die erste

40

## 9

Destillationsstufe wird bei einem Druck von 0,8 bar in einer Kolonne **7** mit 5 theoretischen Böden durchgeführt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 1,25, die Kopftemperatur 85 °C und die Sumpftemperatur 97 °C. Der Zulauf **6a** befindet sich auf Höhe des 3. theoretischen Bodens. Die zweite Destillationsstufe wird bei einem Druck von 4,0 bar in einer Kolonne **10** mit 17 theoretischen Böden durchgeführt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 0,1, die Kopftemperatur 131 °C und die Sumpftemperatur 167 °C. Der Zulauf **9** befindet sich auf Höhe des 10. theoretischen Bodens. Die dritte Destillationsstufe wird bei einem Druck von 2,5 bar in einer Kolonne **13** mit 25 theoretischen Böden durchgeführt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 1,5, die Kopftemperatur 114 °C und die Sumpftemperatur 127 °C. Der Zulauf **12a** befindet sich auf Höhe des 20. theoretischen Bodens.

Strom	6 (I)	6a (Ia)	8 (II)	9 (III)	11 (IV)	12 (V)	3 (IX)	12a (Va)	14 (VI)	15 (VII)
Mengenstrom [kg/h]	75,3	85,8	71,9	14,0	3,0	11,0	2,7	13,6	3,1	10,5
Formaldehyd [Gew.-%]	70,5	64,1	74,5	10,5	0,0	13,4	15,0	13,7	0,07	17,8
Wasser [Gew.-]	25,5	24,4	25,5	19,1	0,001	24,3	85,0	36,1	99,92	17,2
Trioxan [Gew.-%]	4,0	11,5	0,01	70,4	99,999	62,3	0,0	50,2	0,01	65,1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Einsatzstrom I aus Formaldehyd, Trioxan und Wasser, bei dem
- a) ein Einsatzstrom I, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als Nebenkomponenten Trioxan und Wasser enthält, bereitgestellt wird,
- b) der Einsatzstrom I mit einem Rückführstrom VII, der als Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomponenten Formaldehyd und Wasser enthält, gemischt wird, wobei ein Einsatzstrom Ia, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als Nebenkomponenten Trioxan und Wasser enthält, erhalten wird,
- c) der Einsatzstrom Ia in einer ersten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 2,5 bar destilliert wird, wobei ein Strom II, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als Nebenkomponente Wasser enthält, und ein Strom III, der als Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomponenten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden,
- d) der Strom III, gegebenenfalls nach Abtrennung von Leichtsiedern aus dem Strom III in einer Leichtsieder-Abtrennstufe, in einer zweiten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,2 bis 17,5 bar destilliert wird, wobei der Druck in der zweiten Destillationsstufe um 0,1 bis 15 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe ist, wobei ein Strom IV, der im wesentlichen aus Trioxan besteht, und ein Strom V, der als Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomponenten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,
- e) gegebenenfalls der Strom V mit einem Strom IX, der als Hauptkomponente Wasser enthält, gemischt wird, wobei ein Strom Va mit höherem Wassergehalt als Strom V, wobei der Strom Va als Hauptkomponenten Trioxan und als Nebenkomponenten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,
- f) der Strom V bzw. Va in einer dritten Destillationsstufe bei einem Druck von 1 bis 10 bar destilliert wird, wobei ein Strom VI, der im wesentlichen aus Wasser besteht, und der Rückführstrom VII, der als Hauptkompo-

## 2

nente Trioxan und als NebenkompONENTEN Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der zweiten Destillationsstufe um 1,0 bis 10 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Destillationsstufe bei einem Druck von 0,75 bis 1,25 bar durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Destillationsstufe bei einem Druck von 2,5 bis 5 bar durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Destillationsstufe in einer ersten Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden, die zweite Destillationsstufe in einer zweiten Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden und die dritte Destillationsstufe in einer dritten Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden
- 20 durchgeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Abtriebsteil der ersten Destillationskolonne 60 bis 90 % der Zahl der theoretischen Trennstufen dieser Kolonne aufweist.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Abtriebsteil der zweiten Destillationskolonne 50 bis 75 % der Zahl der theoretischen Trennstufen dieser Kolonne aufweist.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Abtriebsteil der dritten Destillationskolonne 70 bis 90 % der Zahl der theoretischen Trennstufen dieser Kolonne aufweist.
- 35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der ersten und der zweiten Destillationsstufe eine Leichtsieder-Abtrennstufe durchgeführt wird, in der aus dem Strom III Leichtsieder, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylformiat, Methylal, Dimethoxydimethylether und Methanol, abgetrennt werden.



## 3

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Leichtsiederabtrennung bei in einem Druck von 0,1 bis 5,0 bar in einer Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Stufen durchgeführt wird.

5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch die nachstehende Zusammensetzung der Ströme I – VII:

Strom I: 60 bis 80 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser, 1 bis 15 Gew.-% Trioxan;

10

Strom Ia: 55 bis 75 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser, 3 bis 20 Gew.-% Trioxan;

15

Strom II: 65 bis 85 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser, 0 bis 1 Gew.-% Trioxan;

Strom III: 3 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 10 bis 30 Gew.-% Wasser, 60 bis 80 Gew.-% Trioxan;

20

Strom IV: 95 bis 100 Gew.-% Trioxan, 0 bis 5 Gew.-% Wasser und NebenkompONENTEN;

Strom V: 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser, 50 bis 75 Gew.-% Trioxan;

25

Strom Va: 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 25 bis 45 Gew.-% Wasser, 40 bis 65 Gew.-% Trioxan;

30

Strom VI: 0 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 99 bis 100 Gew.-% Wasser;

Strom VII: 5 bis 30 Gew.-% Formaldehyd, 5 bis 30 Gew.-% Wasser, 50 bis 80 Gew.-% Trioxan.

35

wobei die Ströme I, Ia, III, V, Va und VII noch bis zu 15 Gew.-% Leichtsieder, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylformiat, Methylal, Dimethoxydimethylether und Methanol, enthalten können.

40

12. Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus einer wässrigen Formaldehydlösung, bei dem ein Strom X aus einer wässrigen Formaldehydlösung einer Trioxan-Synthesestufe zugeführt und unter sauren Bedingungen umgesetzt wird, wobei

der Strom I erhalten wird, und aus dem Strom I nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 Trioxan abgetrennt wird.

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom X aus einem Strom VIII aus einer wässrigen Formaldehydlösung niedrigerer Formaldehyd-Konzentration durch Aufkonzentrieren in einem Verdampfer erhalten wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom IX der an Formaldehyd abgereicherte Brüdenabzugsstrom des Verdampfers ist.
- 15 15. Verwendung von Trioxan, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, zur Herstellung von Polyoxymethylen (POM), Polyoxymethylenderivaten und Diaminodiphenylmethan (MDA).

## 1

Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch mittels Druckwechsel-Rektifikation

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Einsatzstrom I aus Formaldehyd, Trioxan und Wasser, bei dem

10

a) ein Einsatzstrom I, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als Nebenkomp-  
ponenten Trioxan und Wasser enthält, bereitgestellt wird,

15

b) der Einsatzstrom I mit einem Rückführstrom VII, der als Hauptkomponente Tri-  
oxan und als Nebenkomponten Formaldehyd und Wasser enthält, gemischt  
wird, wobei ein Einsatzstrom Ia, der als Hauptkomponente Formaldehyd und als  
Nebenkomponten Trioxan und Wasser enthält, erhalten wird,

20

c) der Einsatzstrom Ia in einer ersten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1  
bis 2,5 bar destilliert wird, wobei ein Strom II, der als Hauptkomponente For-  
maldehyd und als Nebenkomponten Wasser enthält, und ein Strom III, der als  
Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomponten Wasser und Formalde-  
hyd enthält, erhalten werden,

25

d) der Strom III, gegebenenfalls nach Abtrennung von Leichtsiedern aus dem  
Strom III in einer Leichtsieder-Abtrennstufe, in einer zweiten Destillationsstufe  
bei einem Druck von 0,2 bis 17,5 bar destilliert wird, wobei der Druck in der  
zweiten Destillationsstufe um 0,1 bis 15 bar höher als der Druck in der ersten  
Destillationsstufe ist, wobei ein Strom IV, der im wesentlichen aus Trioxan be-  
steht, und ein Strom V, der als Hauptkomponente Trioxan und als Nebenkomp-  
ponenten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,

30

e) gegebenenfalls der Strom V mit einem Strom IX, der als Hauptkomponente  
Wasser enthält, gemischt wird, wobei ein Strom Va mit höherem Wassergehalt  
als Strom V, wobei der Strom Va als Hauptkomponenten Trioxan und als Ne-  
benkomponenten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,

35

f) der Strom V bzw. Va in einer dritten Destillationsstufe bei einem Druck von 1 bis  
10 bar destilliert wird, wobei ein Strom VI, der im wesentlichen aus Wasser be-  
steht, und der Rückführstrom VII, der als Hauptkomponente Trioxan und als  
Nebenkomponten Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden.

40 (Figur)

B03/0625

